

組成分析の基礎

ものづくり基礎講座（第50回技術セミナー）

『金属の魅力をみなおそう 第三弾 観察・分析編 第二回』

東北大学金属材料研究所

正橋直哉

masahasi@imr.tohoku.ac.jp

2017. July 25 14:05~14:35



Trans-Regional
Corporation Center

クリエイション・コア東大阪 南館3階 技術交流室A



1. 組成分析とは何か
2. 組成分析を行う理由
3. 組成と金属の機能の関係
4. 組成分析のポイント
5. 主な組成分析手法
6. 組成分析の実例

【定義】 物質の化学組成を決める方法自体で「成分分析」や「化学分析」とも称する。また物質の同定を「定性分析」、量の決定を「定量分析」と言う。

【手法】 試料の形状・サイズ・状態、知りたい元素の種類、試料中の他元素の種類、等により、採用する手法は異なる。

【手順】 (a) サンプルング・・・試料は物質の組成を代表すること

(b) 測定・・・物理的、化学的、生物学的方法に大別できる。

(1) 化学的分析・・・滴定や質量分析

(2) 物理的分析・・・スペクトロスコピー

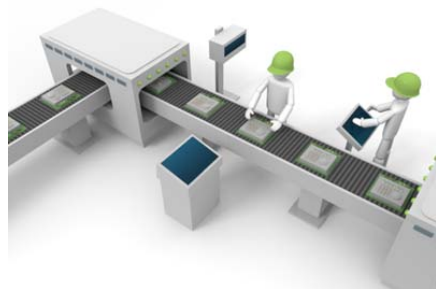
(3) 生物的分析・・・人体全般、血液、分泌液等を対象とする臨床化学



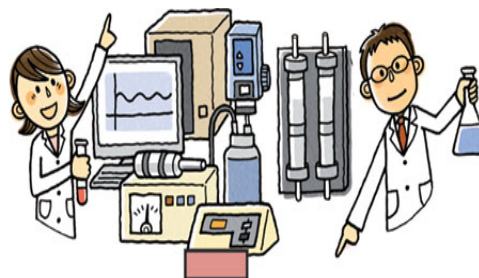
製造現場

品質管理

クレーム処理



- ・製品が均一かどうか確認したい
- ・製品の信頼性を検証したい
- ・製品不具合の原因を究明したい



研究現場

製品開発

プロセス開発

- ・開発した製品を科学的に検証したい
- ・製造プロセスの最適化したい
- ・競合製品を分析したい

依頼者の要望
に対してどの
実験が最善か

信頼度(誤差)
はどの位か



分析・解析
組織・組成・状態・
形状等

なぜこの結果
になったのか

結果から何が
言えるのか



組織

粒径、粒形状、析出物
粒界、欠陥、双晶.....

成形法、成型温度
加工率、雰囲気.....

製造 条件

機能

機械的性質

強度・延性・靱性・加工性
耐食性・弾性率・摺動性.....

機能的性質

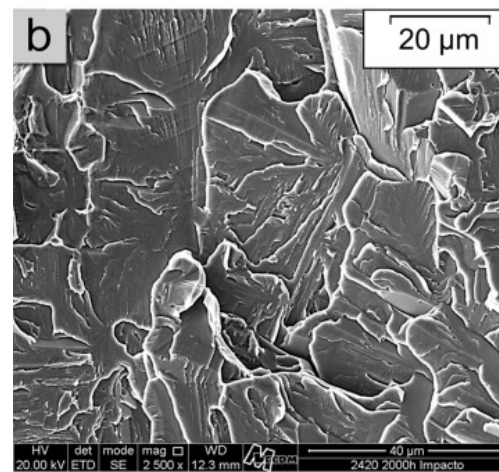
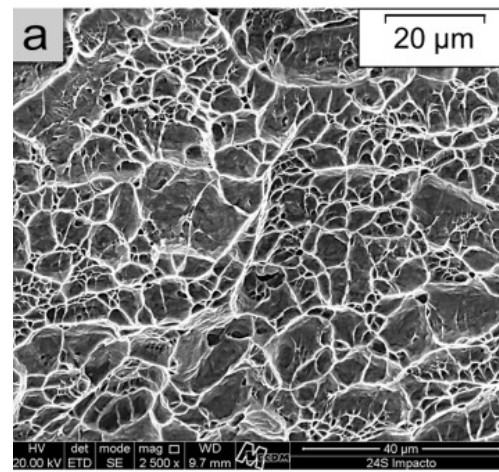
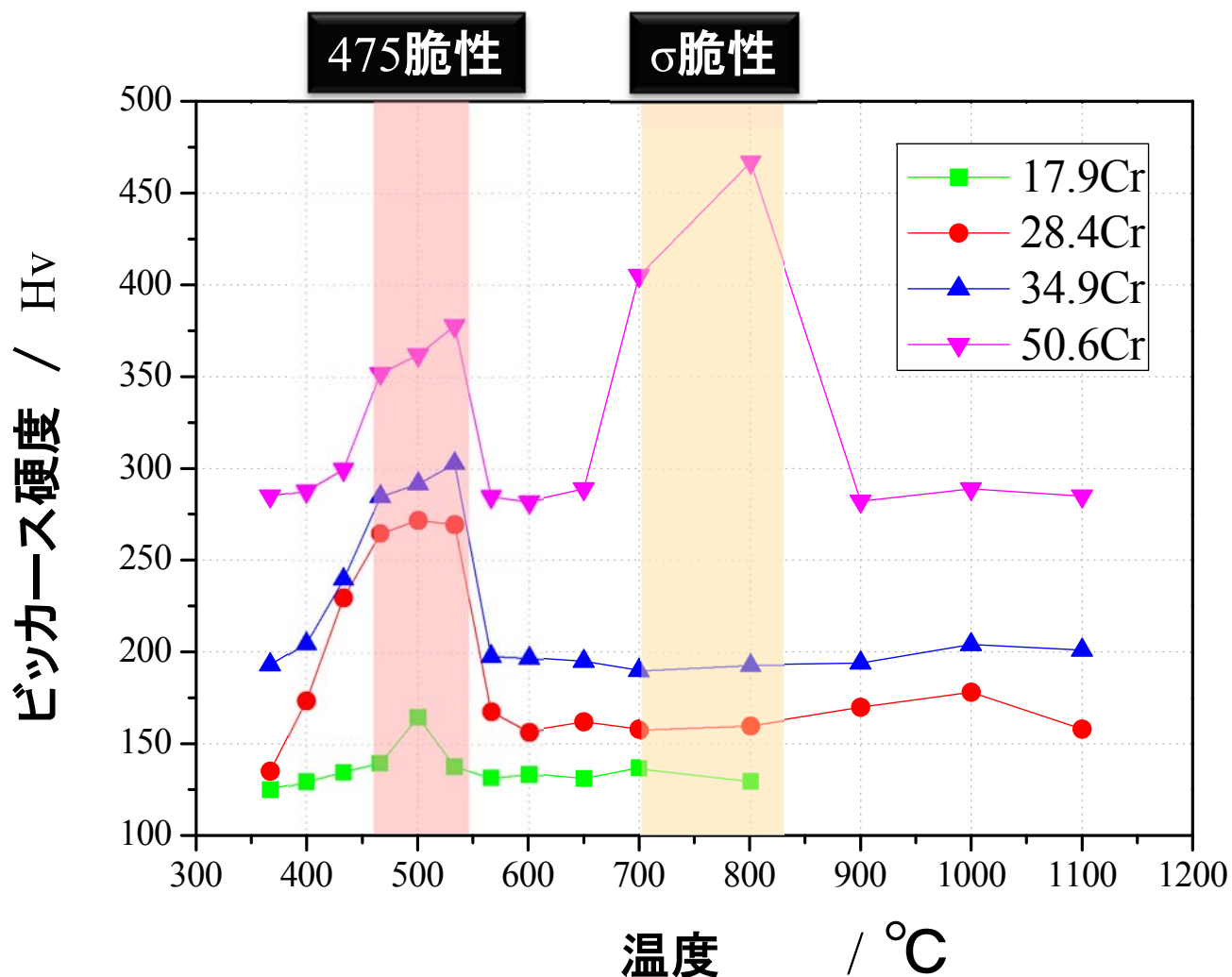
電気伝導度・熱伝導度
磁性・半導体・触媒.....

組成

組成、偏析、不純物
均一性.....

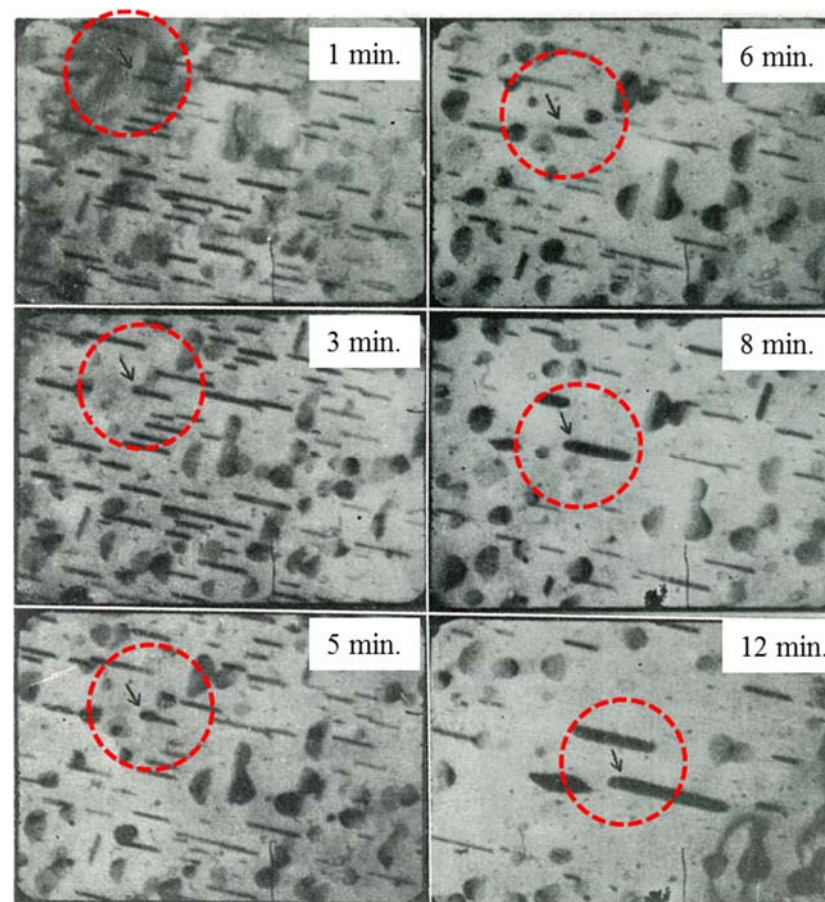
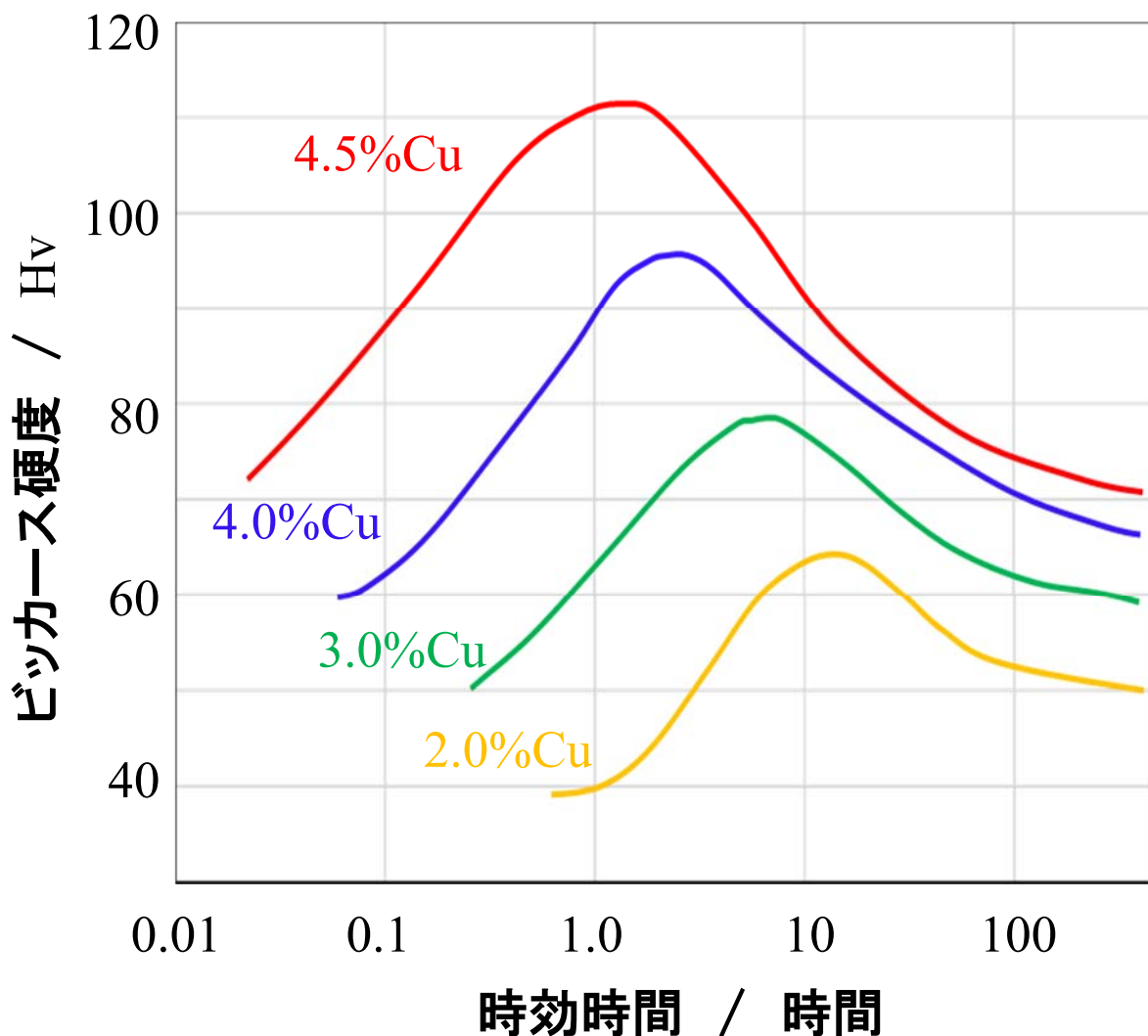
温度、湿度、応力
電場、磁場.....

使用 環境



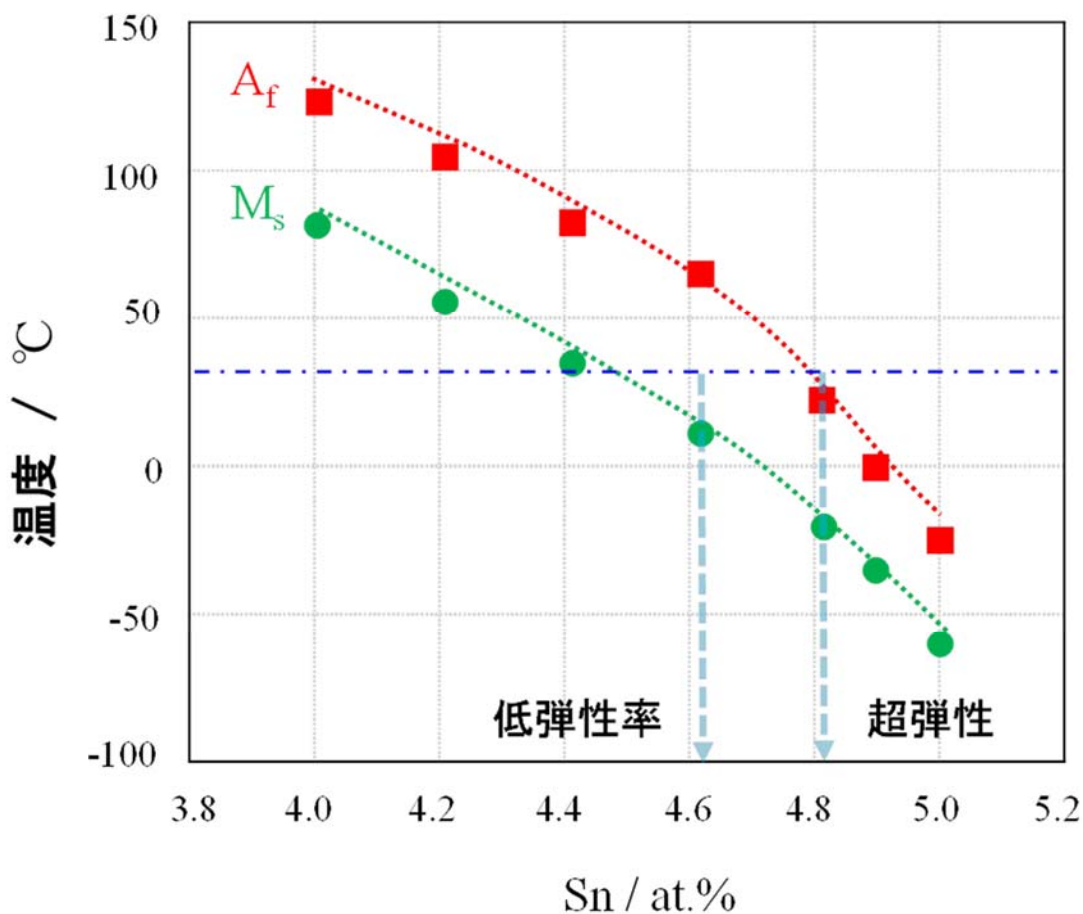
衝撃試験破面: 溶体化材(a)、
475°C時効材(b)

Fe-Cr合金は二相分離による破壊(475脆性)やσ脆性がCr量に依存して起こる

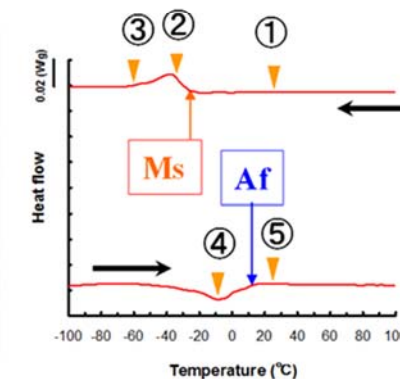
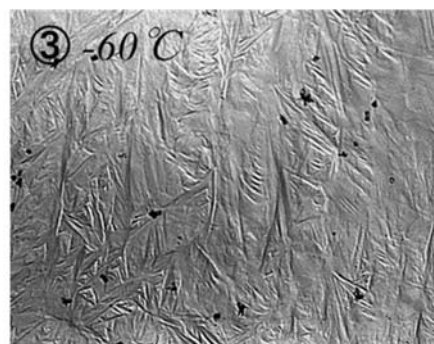
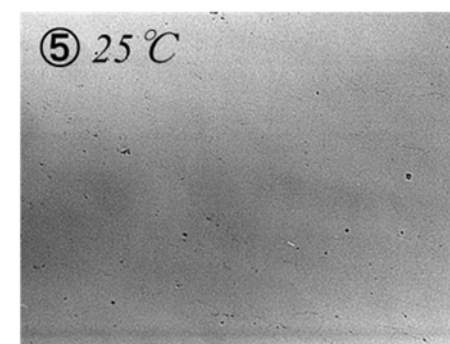
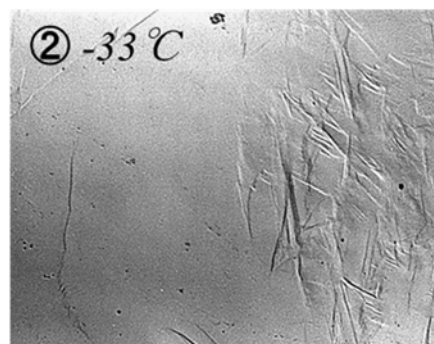
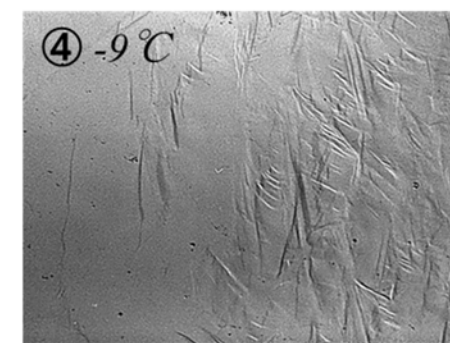
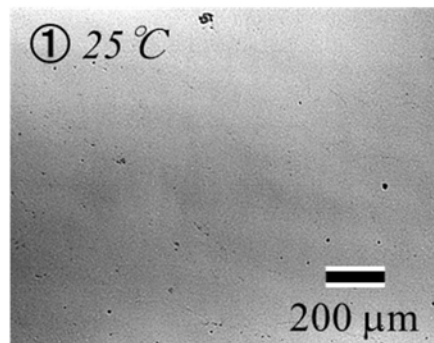


Al-4Cu合金の350°C時効における θ' 相から θ 相への組織変化

Al-Cu合金のCu組成によってピーク硬度やピーク時間が異なる



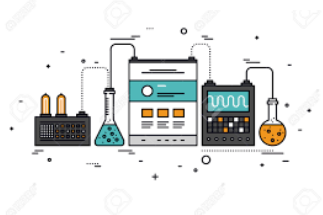
Ti-Nb-Sn合金の変態点のSn組成依存性(上)
とTi-16Nb-4.8Sn合金組織の温度変化(右)



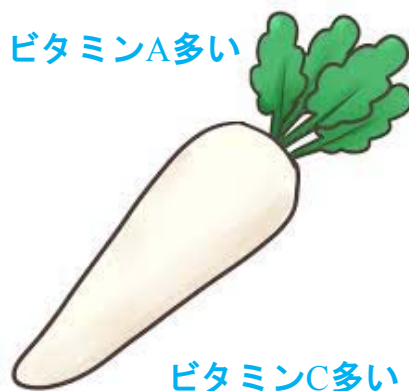
Ti-Nb-Sn合金のSn組成によって変態点が変わり、弾性率や超弾性機能が変わる

- a) どのような組成分析手法があるかの、基本的な情報を知っておくこと。
- b) 分析する試料は、対象とする物質を代表的する組成のものであること。
- c) 測定値には必ずバラツキがあり、平均値だけでなく誤差に注意すること。
- d) 手法によっては非平衡状態の測定のため、非定量であることを知ること。

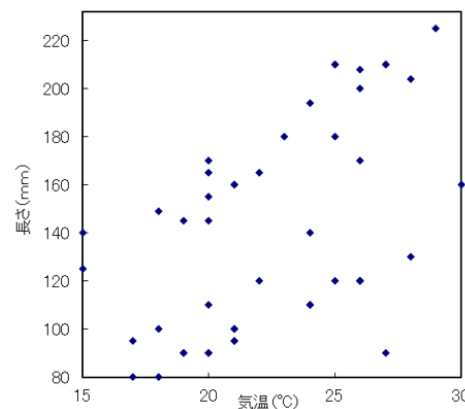
どのような組成分析
法があるのか？



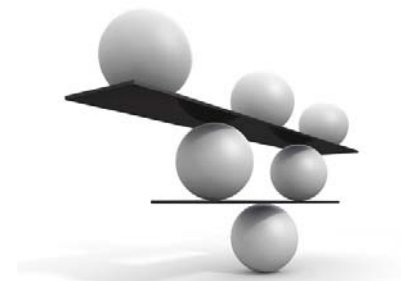
測定試料は試料の
代表的なものか？



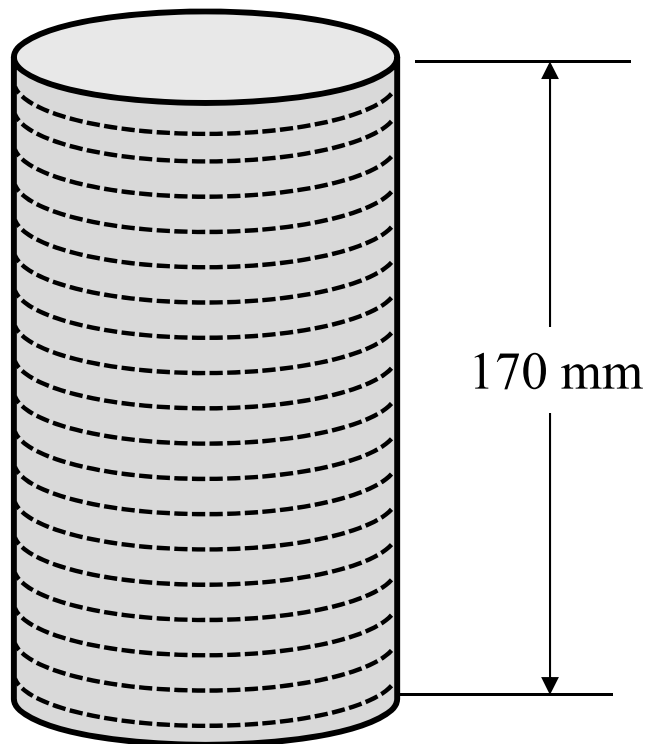
測定値のバラツキ
はどの程度か？



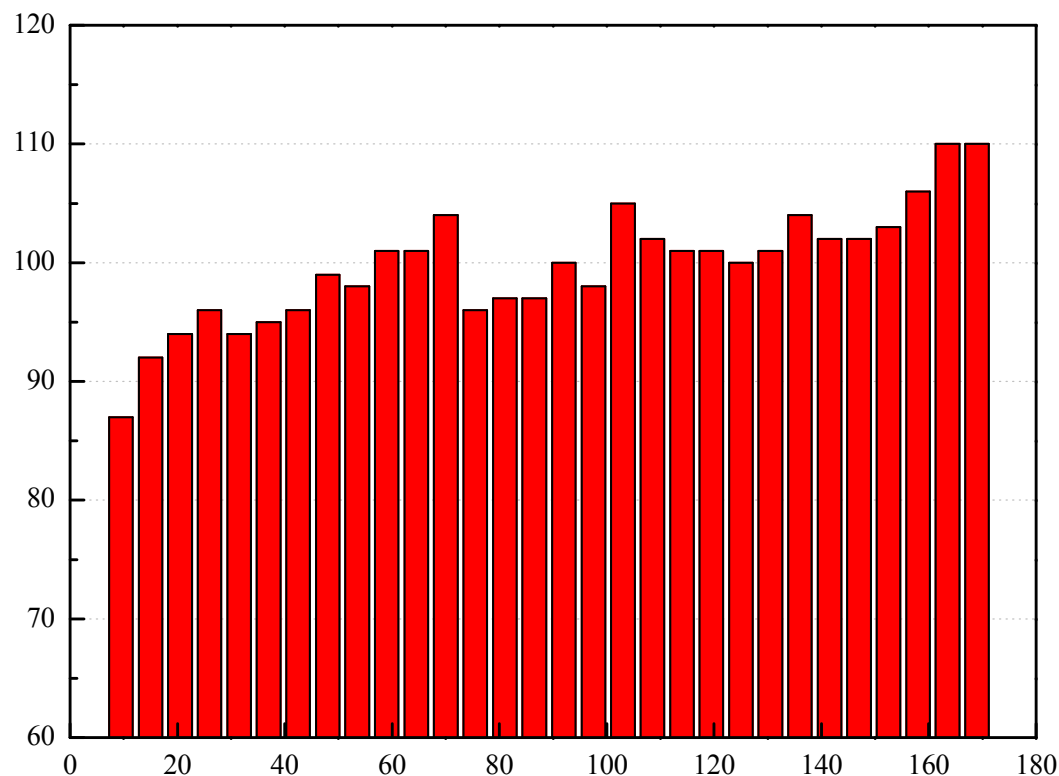
試料は平衡状態
を分析しているか



亜鉛-アルミ合金



相対アルミ濃度



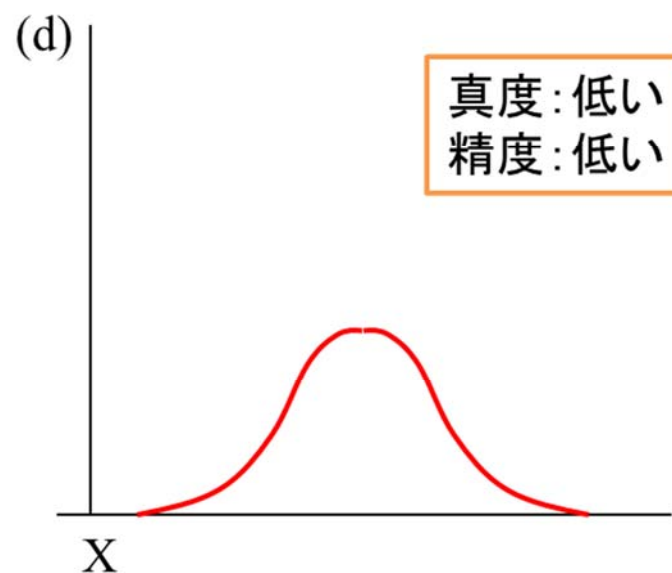
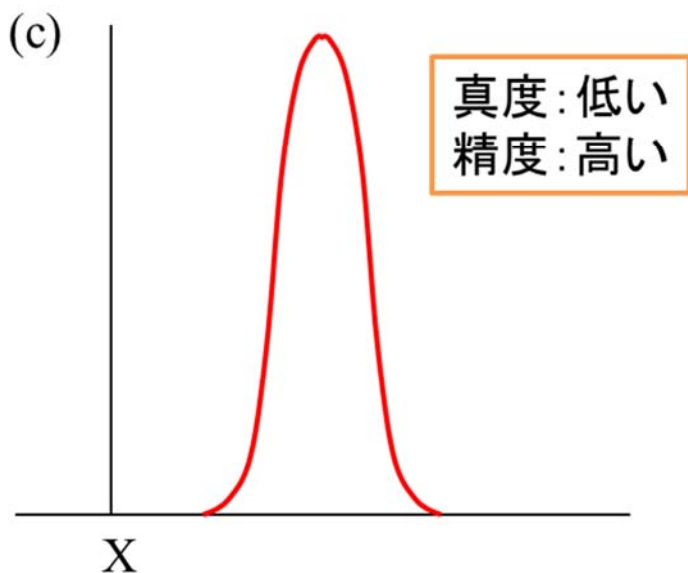
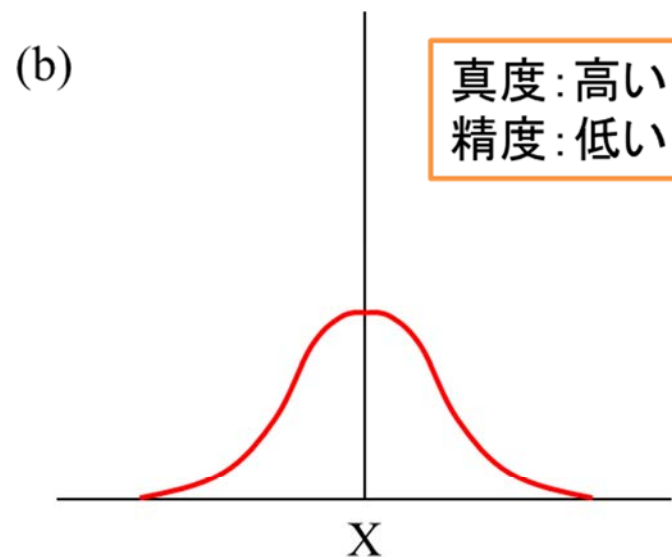
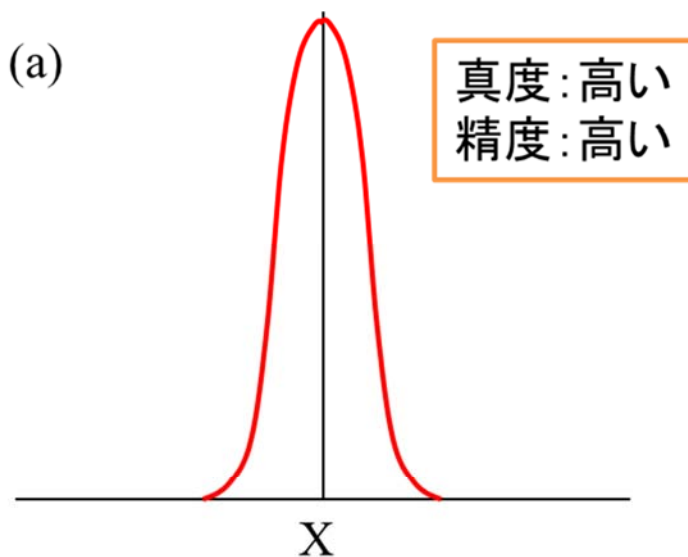
試料採取場所インゴットの高さ / mm

インゴット下部ではアルミが少なく上部は多い: 金属成分の比重と冷却速度の違いに起因

【対策1】 インゴットに溶解鑄造する前の一次試料を圧延や鍛造加工で偏析を回避する。

【対策2】 分析サンプリングを輪切りではなく高さ方向に貫通させて行う。

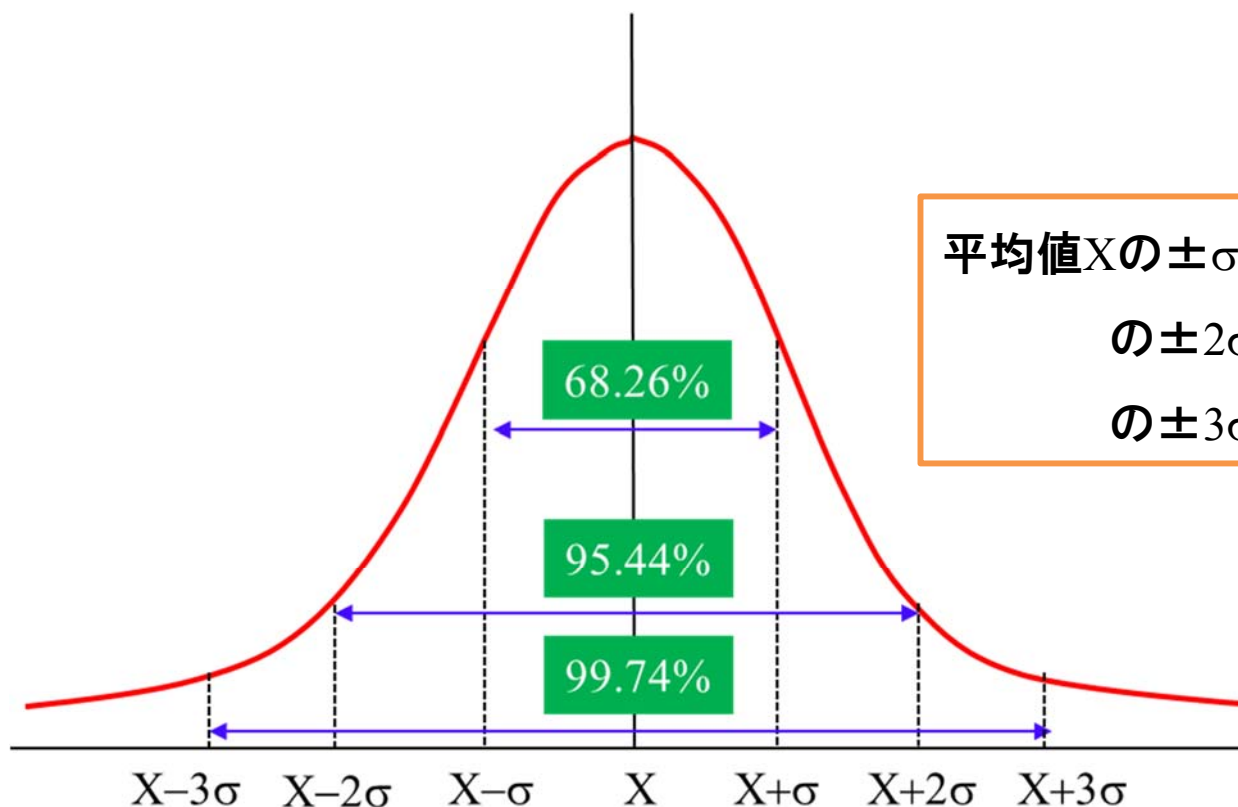
真度：真の値（ X ）からの離れ具合、精度：繰り返し測定による値の分布（標準偏差）



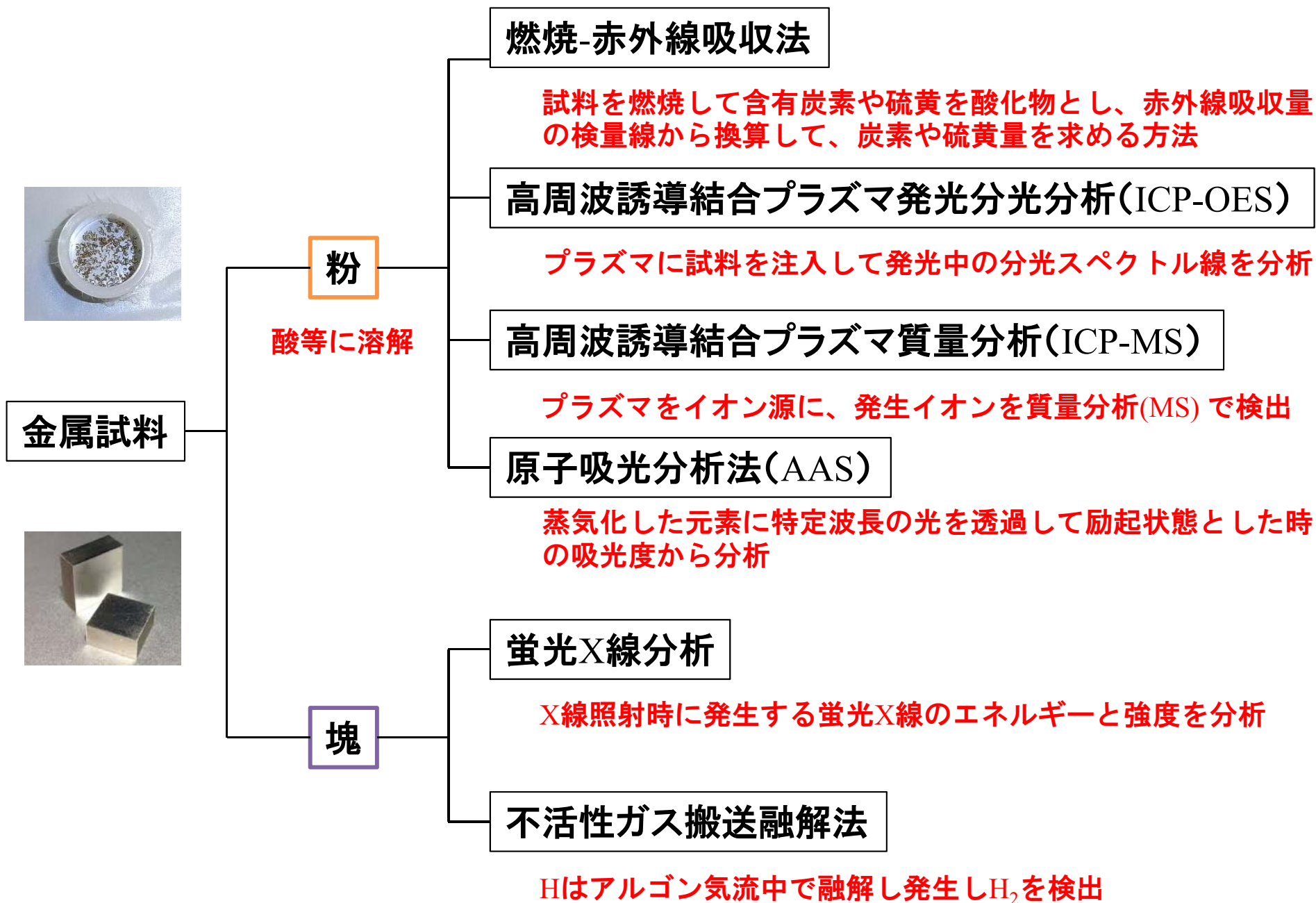
誤差 ε : 測定値 x と真の値 X との差、相対誤差 : ε / X

測定を N 回繰り返し、 $x_1, x_2, x_3, \dots, x_N$ の値を得たとする。 N を限りなく大きくした時、横軸に測定値を縦軸にその値が現れた回数をプロットすると下図の曲線になる。

標準偏差 σ : $\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - X)^2 / N}$ 分散 $= \sigma^2$



平均値 X の $\pm\sigma$ には 68.26% の確率で正しい
 の $\pm2\sigma$ には 95.44% の確率で正しい
 の $\pm3\sigma$ には 99.74% の確率で正しい



湿式分析では試料を溶液化する必要があり、溶液化に使用する代表的な溶液を示す

- a) 複数元素が混在する場合は溶液試薬の種類と濃度の最適化が必要
- b) アルカリ金属やアルカリ土類金属は水との反応に注意が必要

酸化分解力が大きい
ほとんどの金属を分解

Hよりイオン化傾向
の大きな金属を分解

高温ほど
酸化力大

ガラスを
侵食

両性金属
を溶解

強酸化力
酸化物分析

	HNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HF	NaOH	H ₂ O ₂
HNO ₃	Ag, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Bi, Te, V, Ti					
HCl	Au, Pd, Pd, Pt, Sn, Bi, Fe, Ge, V	Al, Be, Cr, Fe, Mg, Mn, Sn, Ti, Zn, Co				
H ₂ SO ₄			Sn, Zn, Mn			
HF	Pb, Mo, Zr, Hf, Ti, W, Sb, Si	Mo, Zr, Hf, Ti, W, Sb	Ti, Zr	Ti, Zr		
NaOH					Al, Zn	
H ₂ O ₂		Cu, Au, Pt, Pd			Ge	WO ₃

機器分析とは構成成分の示す物理的性質(電磁波、電気、分離、熱)を測定し、成分の同定や定量を行う化学分析法の総称で、比較的複雑な機構をもつ機器を用いて分析が行う。

1. 新元素の発見
2. 有機化合物の合成
3. 官能基による反応

化学反応による
元素の分離法

迅速で容易に微
量までの測定値

機器分析
の登場

長所

- (a) 選択制が良く、化学分析では得られない知見が得られる。
- (b) 迅速である。
- (c) 操作が容易で個人差が少ない。
- (d) 分析感度が良く、試料量が少ない。
- (e) 分析の自動化または連続化が可能。

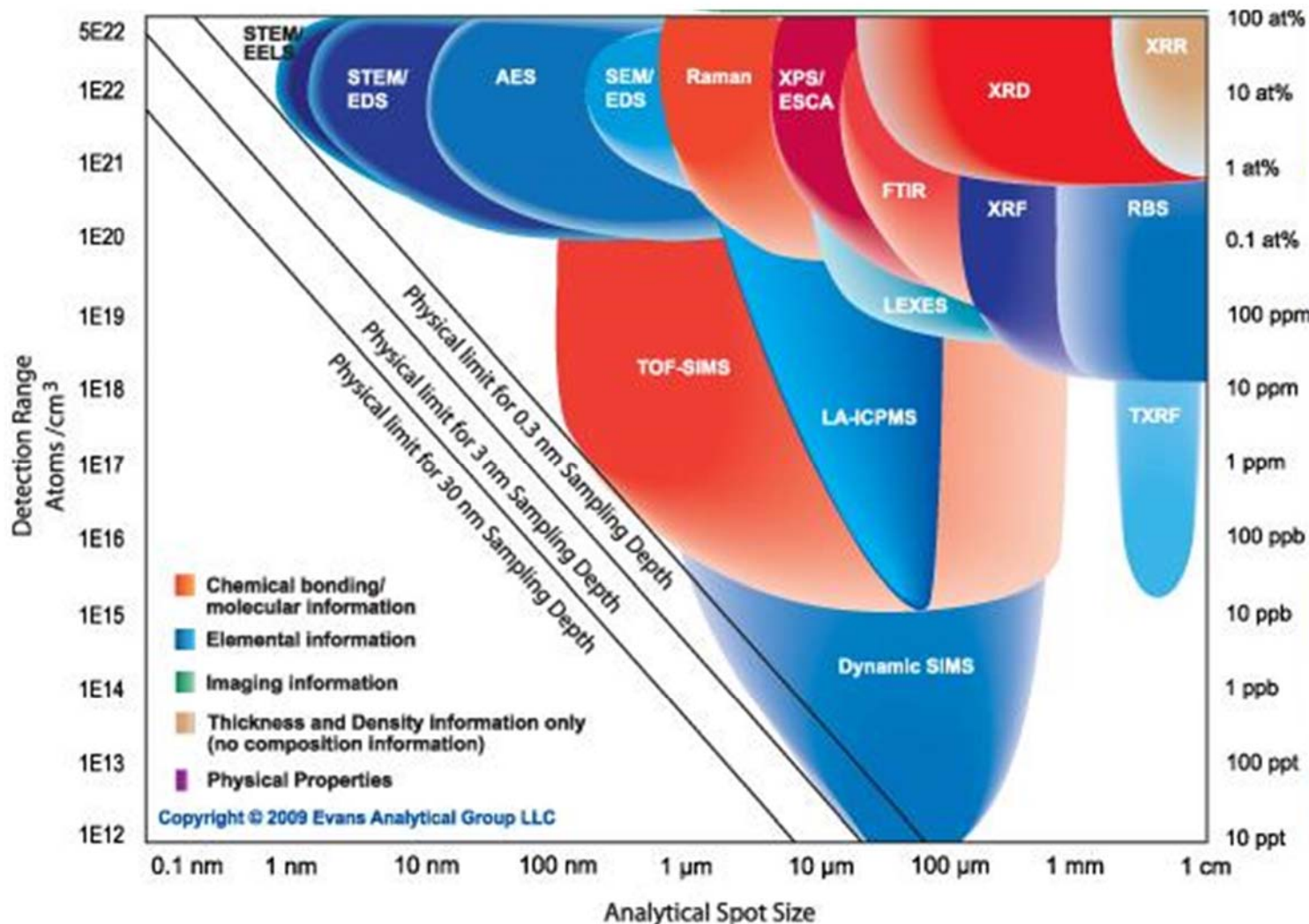
短所

- (a) 標準物質が必要。
- (b) 分析値の有効桁数が少ない。
- (c) 機器が高価である。
- (d) 機器の保守が面倒。

バルク分析		
電子線マイクロアナライザー	Electron Probe Micro Analyzer (EPMA)	電子線照射発生の特異X線
アトムプローブ電界イオン顕微鏡	Atom Probe Field Ion Microscopy (APFIM)	電解蒸発イオンのTOF分析
電子エネルギー損失分光法	Electron Energy-Loss Spectroscopy (EELS)	非弾性散乱電子の分光分析
エネルギー分散X線分光法	Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS, EDX)	電子線照射発生の特異X線
表面分析		
X線光電子分光法	X-ray Photoelectron Photoemission Spectroscopy (XPS)	最表面の元素組成
オージェ電子分光法	Auger Electron Spectroscopy (AES)	Li以上の元素の分析
二次イオン質量分析法	Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)	最高感度で不純物分析
有機分析		
質量分析	Mass Spectrometry (MS)	イオンの質量/電荷比を測定
発生ガス分析	Evolved Gas Analysis	加熱発生気体の定性・定量
無機分析		
ICP発光分光分析法	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES)	無機元素を定量分析
原子吸光分析法	Atomic Absorption Spectrometry (AAS)	無機元素を定量分析
ICP質量分析法	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)	高感度無機元素分析
グロー放電質量分析法	Glow Discharge Mass Spectrometry (GDMS)	標準試料不要、半定量
蛍光X線分析法	X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF)	迅速に定性・定量分析

各分析法の検出限界

検出できる原子の個数 個/cm³

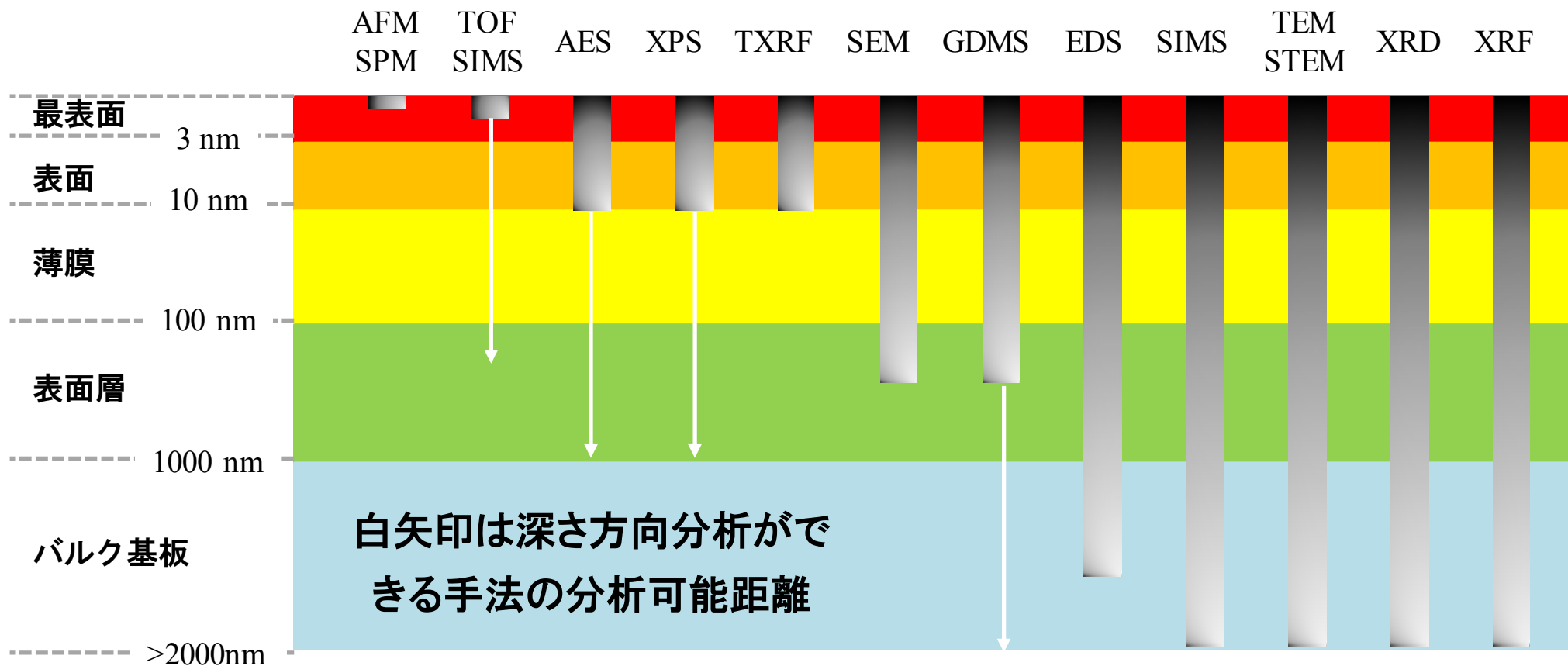


検出限界

分析ビームサイズ

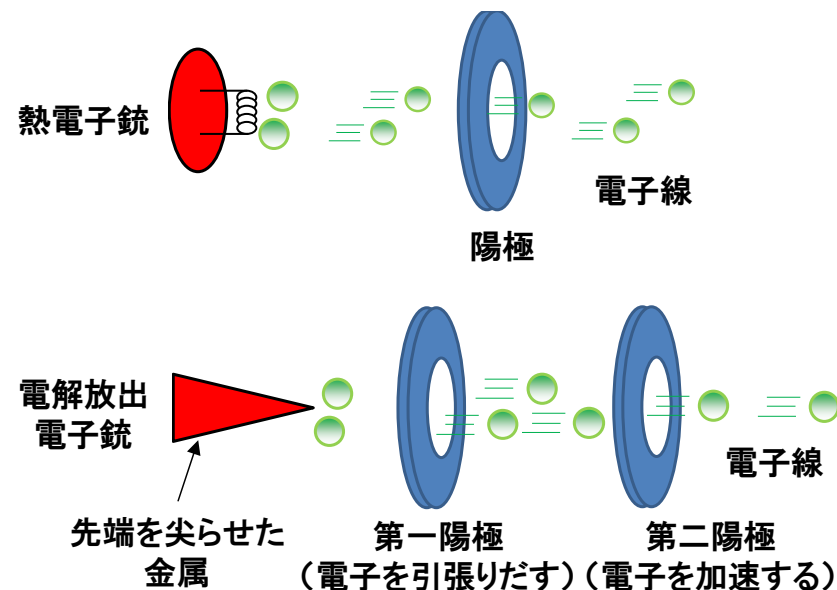
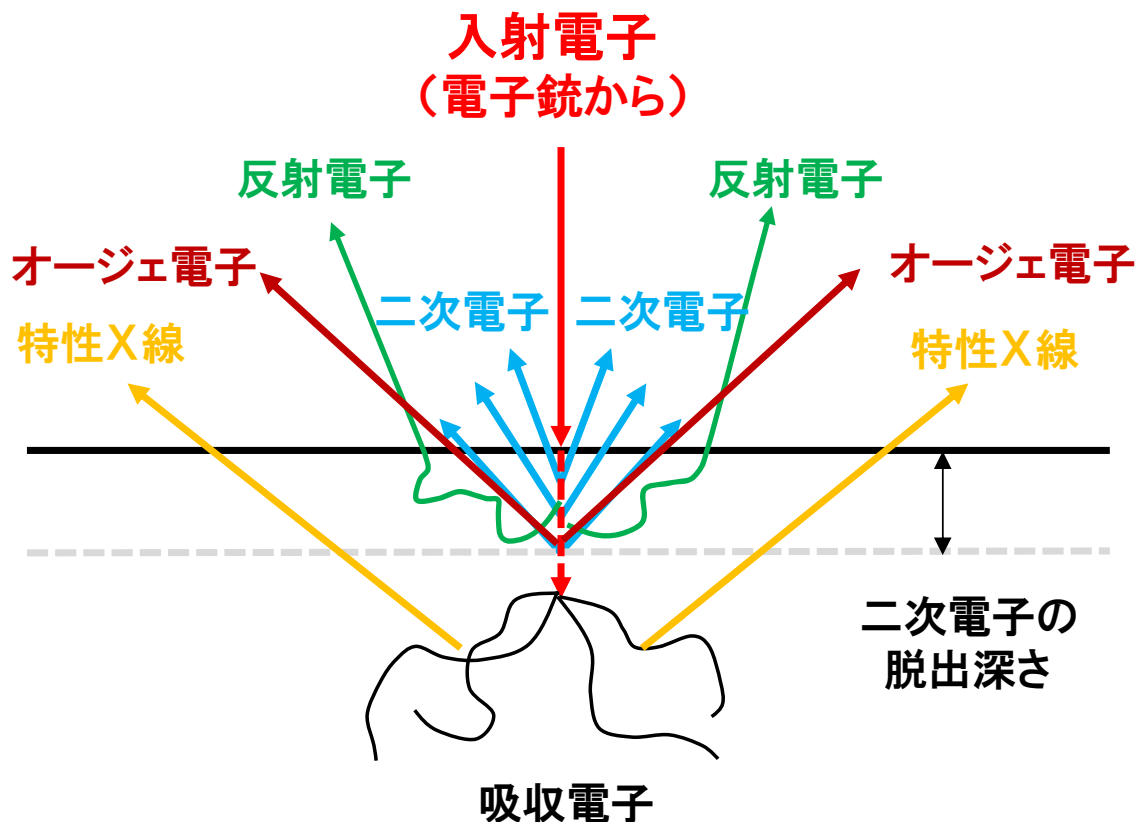
Evans Analytical Group HPより

表面だけを微細に調べたいとか、全体を広く調べたいとかの目的とする試料分析によって、最適な分析手法を選択することが分析の第一歩



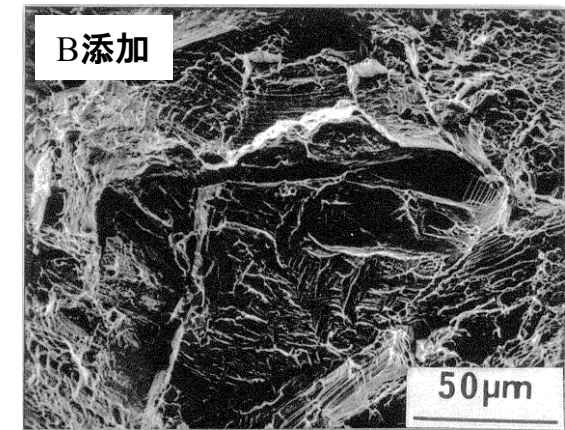
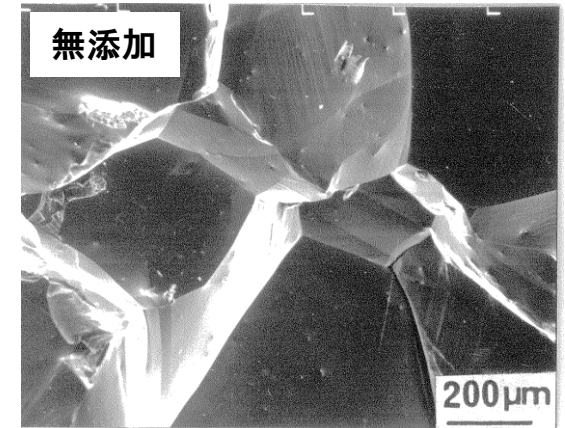
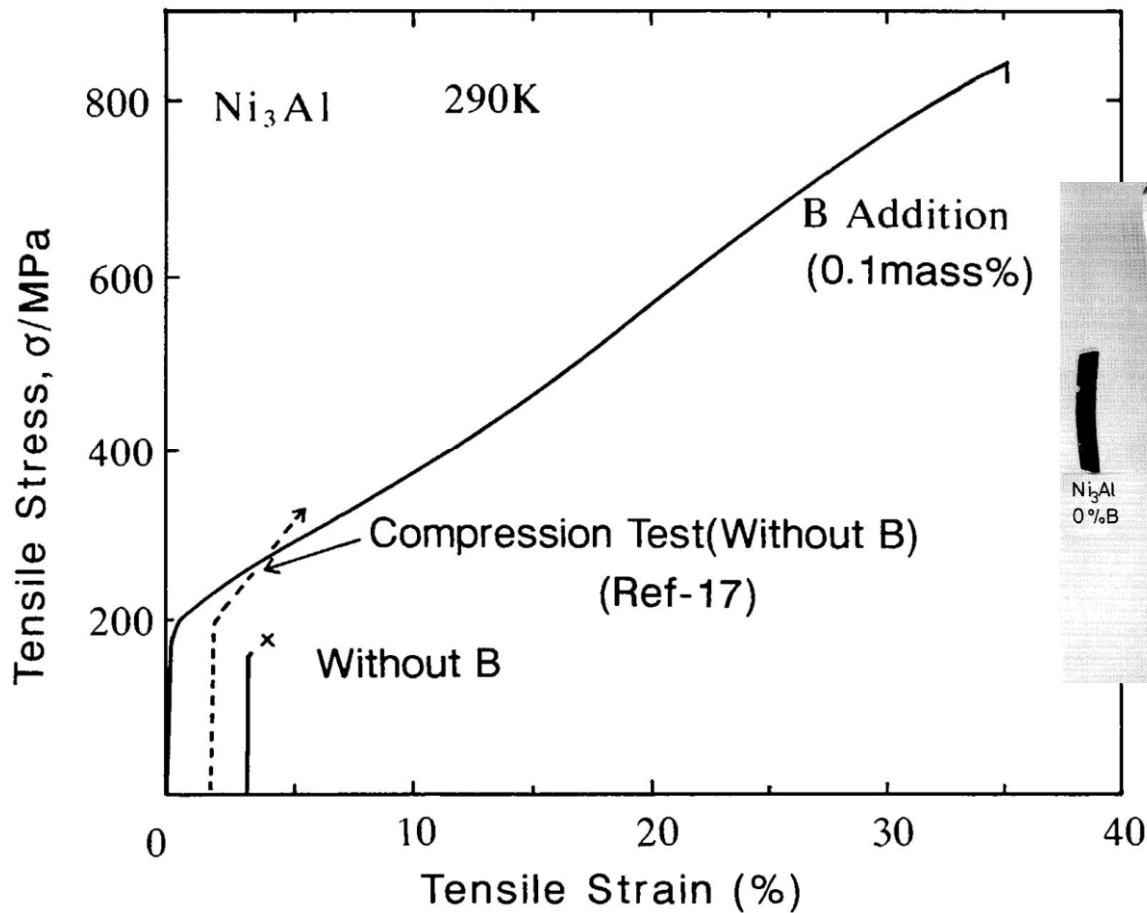
$$1 \text{ nm} = 0.001 \text{ mm} = 0.00001 \text{ mm} = 0.000001 \text{ cm} = 0.0000001 \text{ m}$$

原子の大きさは約0.3 nmなので、「最表面」はだいたい3原子層厚さで、「表面」はだいたい30原子層の厚さに相当する



電子銃から電子を高熱や高電界により空間に放出し、電界により加速すると共に、電子レンズによりビーム状に収束させる

- ① 電子線を照射すると試料を進む入射電子は、試料の原子核や電子と相互作用し、進行方向が変化したり、試料から二次電子や**特性X線**を放出する。
- ② 入射電子を**一次電子**、一次電子からエネルギーを得て原子から出る電子を**二次電子**、一次電子が試料内で進行方向を変え試料から出るものを**反射電子**と呼ぶ。

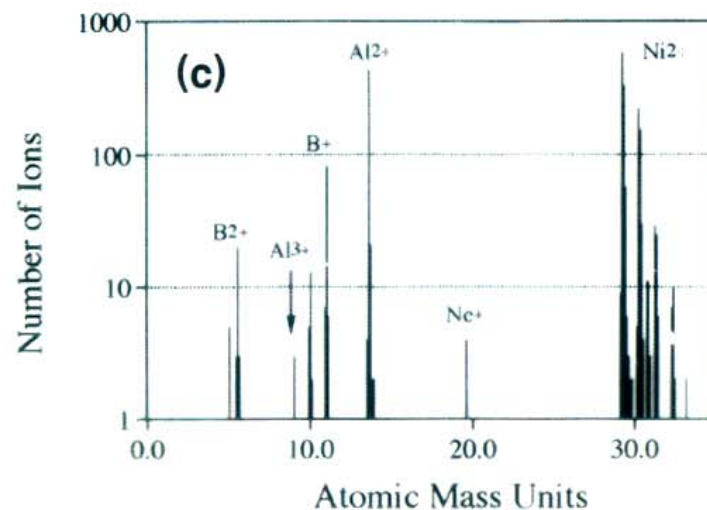
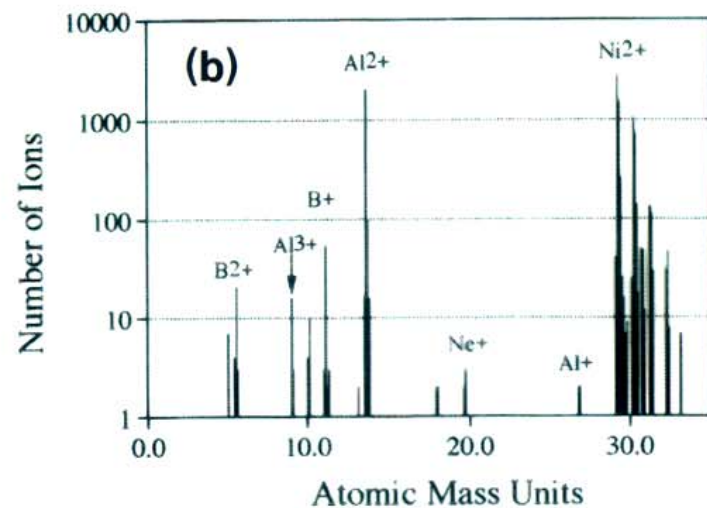
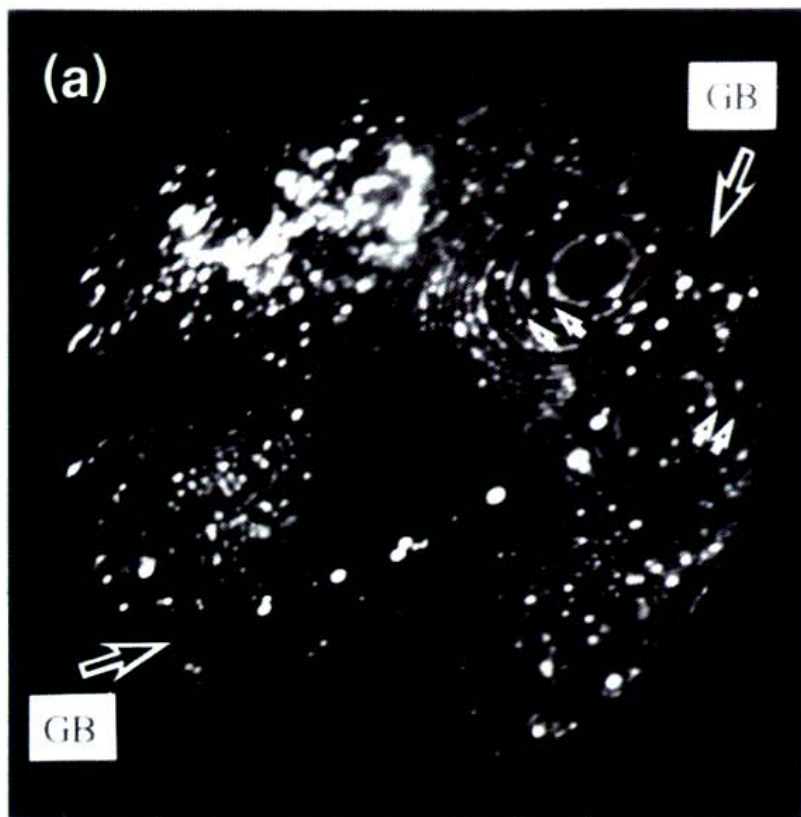


Mater. Trans. JIM 31(1990)443_448

ボロンを0.1%添加するだけで粒界破壊が抑制され、全く延びなかった試料が30%以上伸び、室温で中間焼鈍なしに90%以上圧延できる。

ボロンを添加すると何が変わるの？





ボロンを添加した Ni_3Al のFIM像(a)と、マトリックス
(b)および粒界(c)のマススペクトル

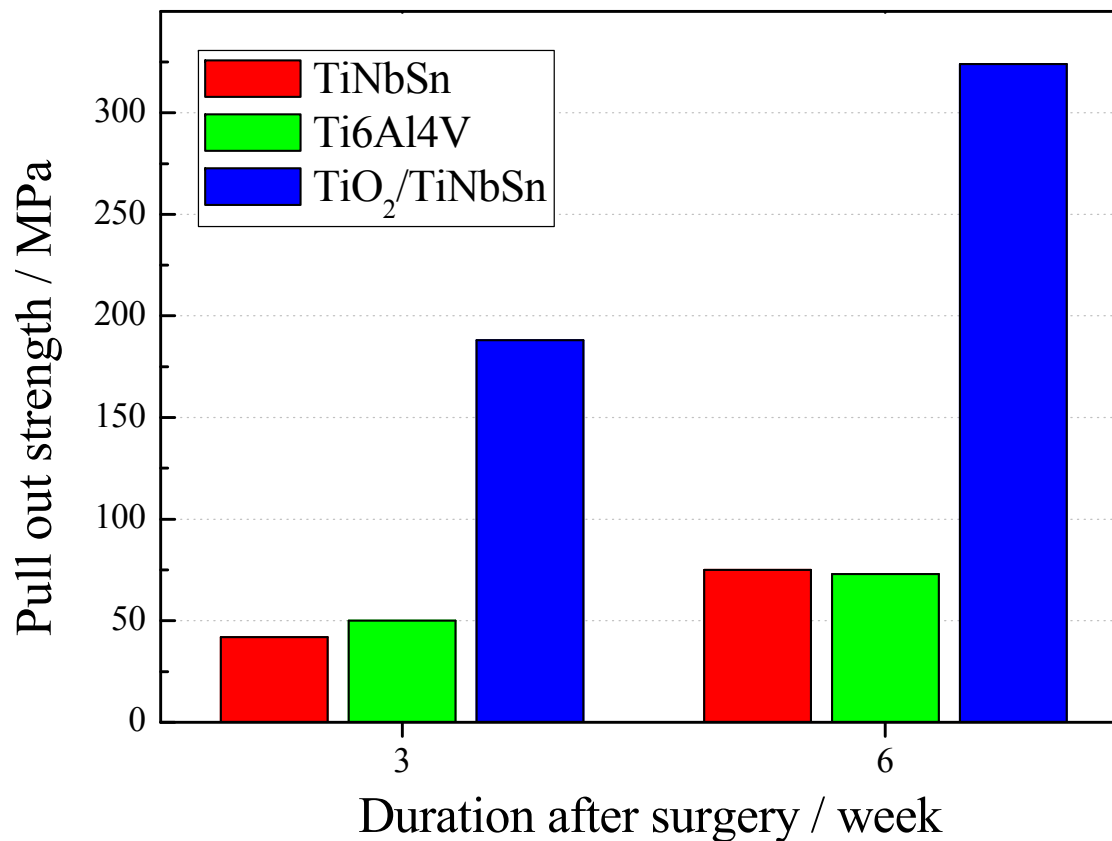
粒界に存在するボロン量はマトリックスの6.8~12.1倍であることが判り、ボロンの粒界偏析が粒界破壊を抑制していると推論できる



兎大腿骨埋込後の
レントゲン写真

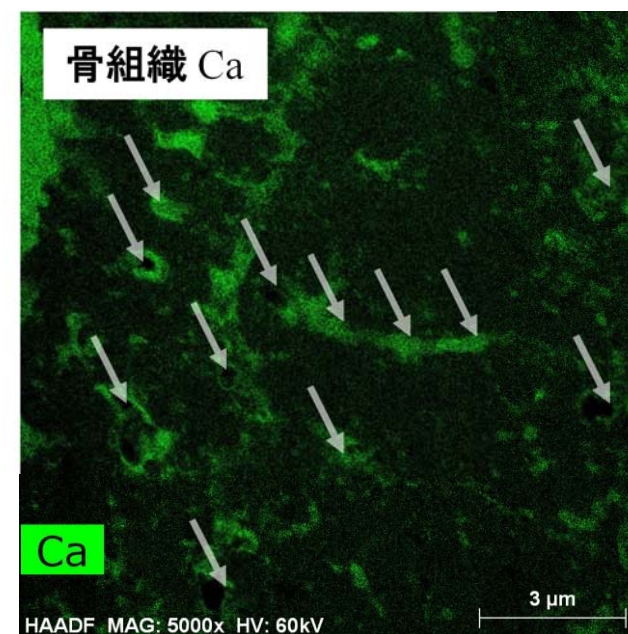
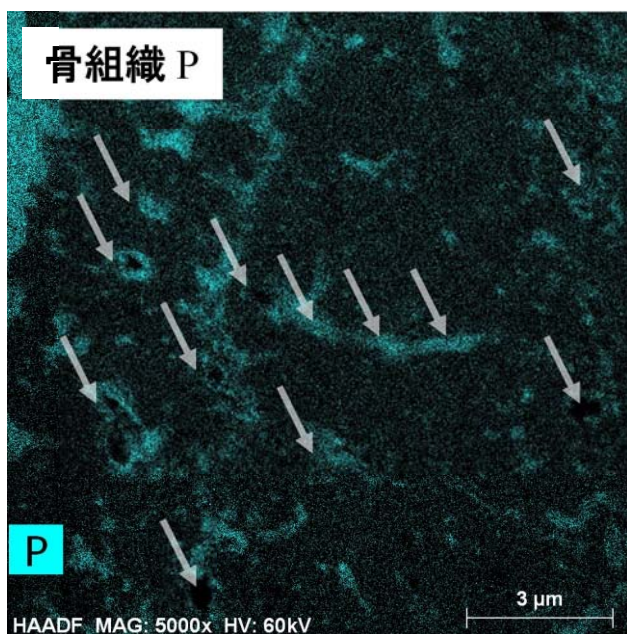
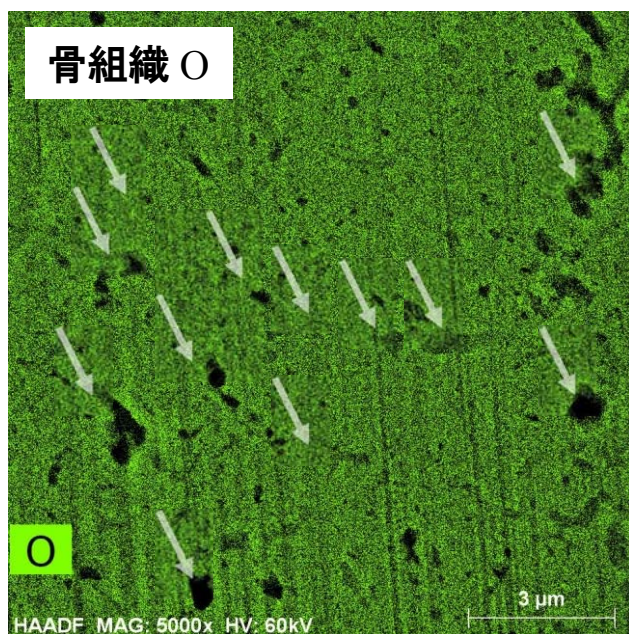
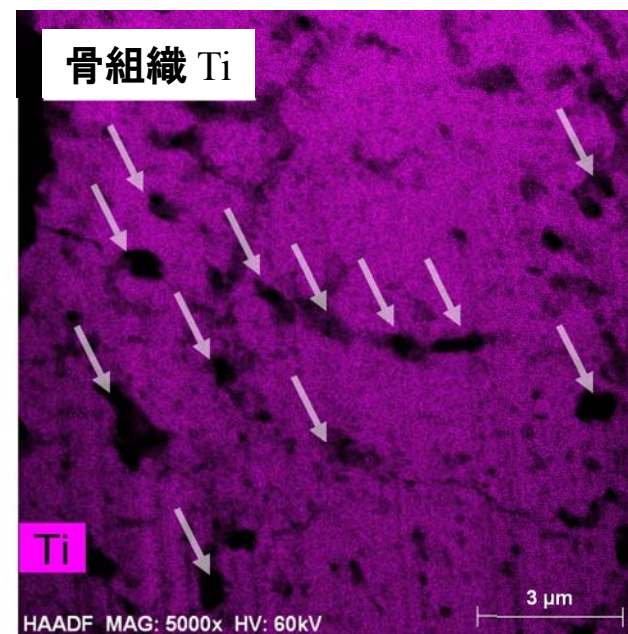
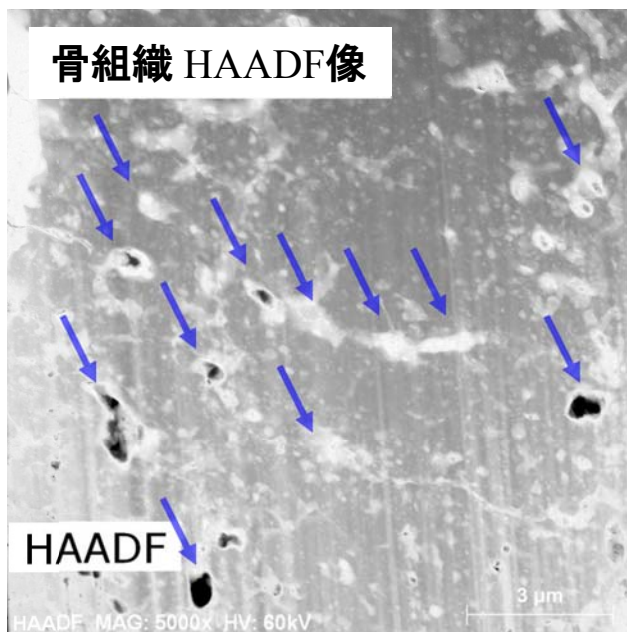
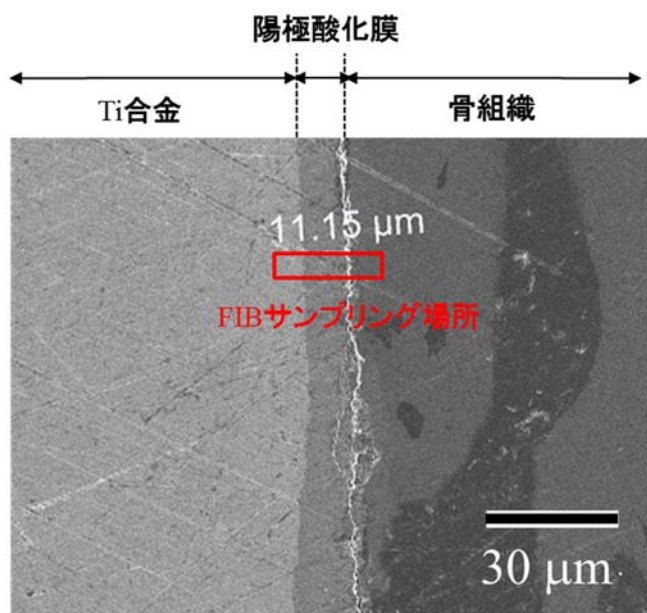


引き抜き試験



どうして骨と
の密着が強くなるの？

動物実験から、開発したTiNbSn合金の表面にTiO₂をつけると引抜強度が著しく増加し、骨との密着性に優れていることが判る。



◎ 組成分析の考え方

- ① どの組成を知りたいかを明確にする。
研究の要点を整理する。
- ② そのためにはどの手法が良いか検討する。
用いる手法の原理と得手・不得手を理解すること。
- ③ その手法に適した試料を準備する。
恣意的にサンプリングしていないか？保管中の表面汚染や形状変化はないか？
- ④ 実験結果が得られたら、知りたかったことかどうかを確認する。
バラツキは共用できるか？この実験手法だけでよかったのか？

◎ 絶対にやってはいけないこと

- ① 意味のない実験
「とりあえずやってみる」は時として大きな痛手となる。
- ② 一つの手法にこだわりすぎる
物事の本質を見失う可能性がある。